

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-330289

(43)Date of publication of application : 30.11.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/027

G03F 7/20

H01L 21/027

(21)Application number : 2000-036178

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.2000

(72)Inventor : KISHIMURA SHINJI
KATSUYAMA AKIKO
SASAKO MASARU

(30)Priority

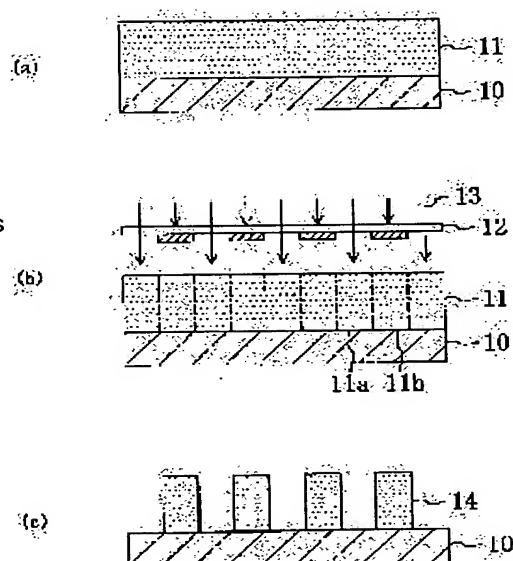
Priority number : 11066818 Priority date : 12.03.1999 Priority country : JP

(54) PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a good pattern shape when a resist pattern is formed using light having a wavelength in the range of 1-180 nm as light for exposure.

SOLUTION: A resist material with a base resin having a sulfonic ester in a side chain is applied on a semiconductor substrate 10 to form a resist film 11. This resist film 11 is patternwise exposed by irradiation with F2 excimer laser light 13 having 157 nm wavelength through a mask 12 and the patternwise exposed resist film 11 is developed with a developing solution to form the objective resist pattern 14.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3415799
[Date of registration]	04.04.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2002-06672
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	18.04.2002
[Date of extinction of right]	

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-330289

(P2000-330289A)

(43)公開日 平成12年11月30日(2000.11.30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2
7/20	5 0 2	7/20	5 0 2
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
			5 1 5 B

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-36178(P2000-36178)

(22)出願日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(31)優先権主張番号 特願平11-66818

(32)優先日 平成11年3月12日(1999.3.12)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 岸村 眞治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 勝山 亜希子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 笹子 勝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74)代理人 100077931

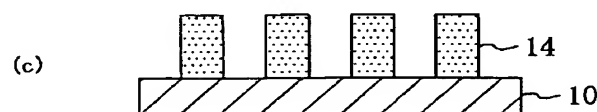
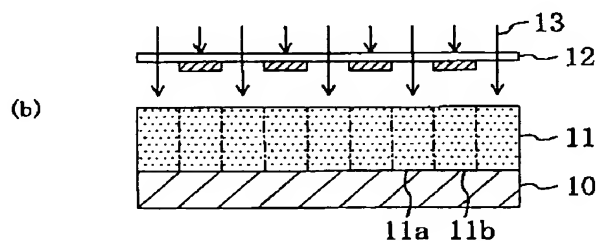
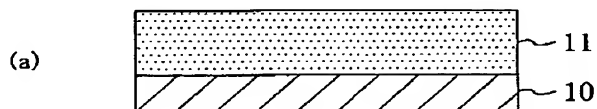
弁理士 前田 弘 (外1名)

(54)【発明の名称】 パターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 露光光として1nm帯～180nm帯の波長を持つ光を用いてレジストパターンを形成する場合に、良好なパターン形状が得られるようにする。

【解決手段】 側鎖にスルホン酸エステルを持つベース樹脂を有するレジスト材料を半導体基板10の上に塗布してレジスト膜11を形成する。レジスト膜11に対してマスク12を介して、157nm帯の波長を持つF₂エキシマレーザ13を照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜11を現像液により現像してレジストパターン14を形成する。

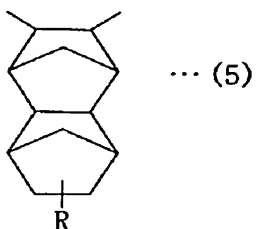
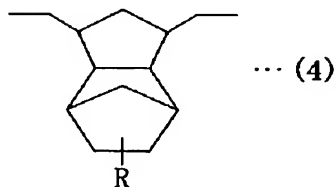
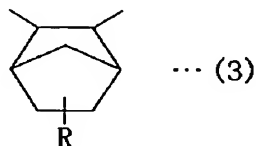
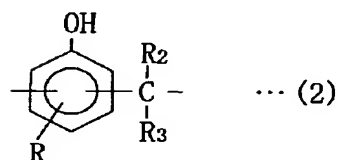
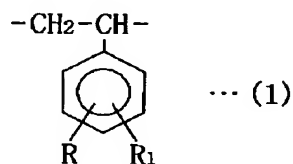


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 側鎖にスルフォニル基を持つベース樹脂を有するレジスト材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に、1 nm 帯～180 nm 帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光された前記レジスト膜を現像液により現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】 前記ベース樹脂は、側鎖にスルホン酸エステルを有していることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。



(但し、R は、スルホン酸エステルであり、R₁ は、水素原子、水酸基又はアルキル基であり、R₂ 及び R₃ は、同種又は異種であつて、水素原子又はアルキル基である。)

【請求項 6】 前記スルホン酸エステルは、【化 2】

【請求項 3】 前記ベース樹脂は、側鎖にスルホン酸を有していることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

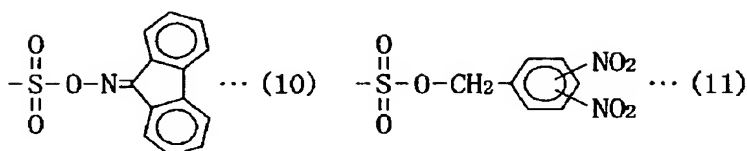
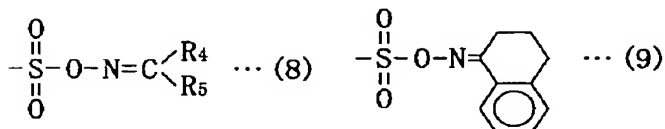
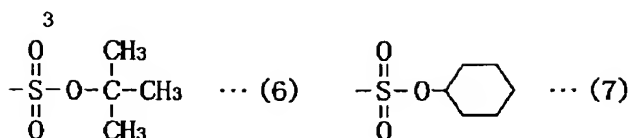
【請求項 4】 前記レジスト材料は、側鎖にスルホン酸を有する樹脂をさらに備えていることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 5】 前記ベース樹脂は、【化 1】における一般式 (1)～(5) のいずれか 1 つで表わされる化合物を有していることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【化 1】

における化学式 (6)～(11) のいずれか 1 つで表わされることを特徴とする請求項 2 に記載のパターン形成方法。

【化 2】



(但し、化学式(8)において、 R_4 及び R_5 は、同種又は異種であつて、アルキル基又はアリール基である。)

【請求項7】 前記パターン露光を行なう工程と前記レジストパターンを形成する工程との間に、前記レジスト膜に対して熱処理を行なう工程をさらに備えていることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項8】 前記ベース樹脂は、酸の存在下で前記現像液に対する溶解性が変化する樹脂であり、前記レジスト材料は、前記露光光が照射されると酸を発生する酸発生剤を有していることを特徴とする請求項7に記載のパターン形成方法。

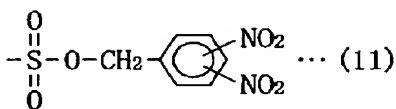
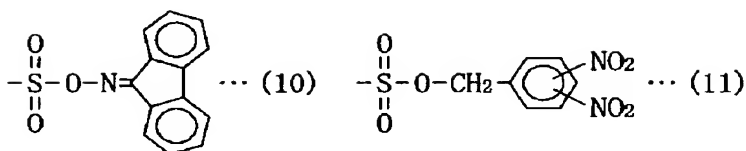
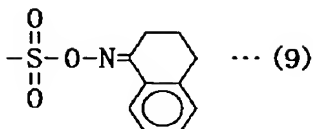
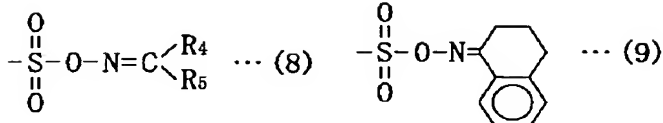
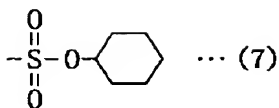
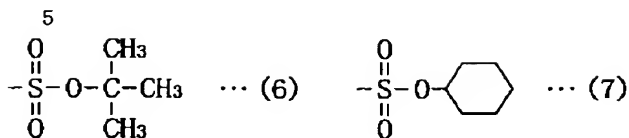
【請求項9】 アルカリ可溶性のベース樹脂と、スルホン酸エステルを含む化合物からなり、露光光が照射されると分解する溶解阻害剤とを有するレジスト材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光された前記レジスト膜を現像液により現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項10】 前記ベース樹脂は、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ノボラック樹脂又はポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項9に記載のパターン形成方法。

【請求項11】 前記溶解阻害剤は、[化3]における化学式(6)～(11)のいずれか1つで表わされるスルホン酸エステルを有していることを特徴とする請求項9に記載のパターン形成方法。

【化3】



(但し、化学式(8)において、 R_4 及び R_5 は、同種又は異種であつて、アルキル基又はアリール基である。)

【請求項12】 前記パターン露光を行なう工程と前記レジストパターンを形成する工程との間に、前記レジスト膜に対して熱処理を行なう工程をさらに備えていることを特徴とする請求項9に記載のパターン形成方法。

【請求項13】 前記溶解阻害剤は、酸の存在下で分解する化合物であり、

前記レジスト材料は、前記露光光が照射されると酸を発生する酸発生剤を有していることを特徴とする請求項12に記載のパターン形成方法。

【請求項14】 前記露光光は、 F_2 レーザー光又は Ar_2 レーザー光であることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パターン形成方法に関し、特に、半導体基板上に半導体素子又は半導体集積回路を形成するためのレジストパターンを、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を用いて形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、64メガビットのダイナミックランダムアクセスメモリ(DRAM)、又は0.25 μm ～0.18 μm のルールを持つロジックデバイス若しく

はシステムLSI等に代表される大容量の半導体集積回路を形成するために、ポリヒドロキシスチレン誘導体を主成分とするレジスト材料を用いると共に、KrFエキシマレーザ(波長:248nm帯)を露光光として用いて、レジストパターンを形成している。

【0003】また、0.15 μm ～0.13 μm のルールを持つ、256メガビットのDRAM、1ギガビットのDRAM又はシステムLSI等を製造するために、露光光として、KrFエキシマレーザよりも短波長であるArFエキシマレーザ(波長:193nm帯)を使うパターン形成方法の開発が進められている。

【0004】ところで、ポリヒドロキシスチレン誘導体を主成分とするレジスト材料は、含有する芳香環の波長193nm帯の光に対する吸収性が高いため、波長193nm帯の露光光がレジスト膜の底部にまで均一に到達できないので、良好なパターン形状が得られない。このため、ポリヒドロキシスチレン誘導体を主成分とするレジスト材料は、ArFエキシマレーザ用には用いることができない。

【0005】そこで、露光光としてArFエキシマレーザを用いる場合には、芳香環を有しないポリアクリル酸誘導体を主成分とするレジスト材料が用いられる。

【0006】一方、高解像度化に対応できるパターン形成方法の露光光としては、X線及びエレクトロンビーム(EB)等が検討されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、露光光としてX線を用いる場合には、露光装置及びマスクの製造という点において多くの問題が存在する。また、露光光としてEBを用いる場合には、スループットの面で問題があるので、多量生産に適しないという問題が存在する。従って、露光光としては、X線及びEBは好ましくない。

【0008】以上の理由により、0.13μmよりも微細なレジストパターンを形成するためには、露光光として、ArFエキシマレーザよりも波長が短い、Xe₂レーザ光（波長：172nm帯）、F₂レーザ光（波長：157nm帯）、Kr₂レーザ光（波長：146nm帯）、ArKrレーザ光（波長：134nm帯）、Ar₂レーザ光（波長：126nm帯）又は軟X線（波長：13nm帯、11nm帯又は5nm帯）等を用いることが必要になる。

【0009】そこで、本件発明者らは、従来から知られているレジスト材料からなるレジスト膜に対して、F₂レーザ光（波長：157nm帯）を用いてパターン露光を行なって、レジストパターンを形成してみた。

【0010】ところが、矩形状の断面形状を持つレジストパターンが得られず、不良なパターン形状を持つレジストパターンしか得られなかった。

【0011】前記に鑑み、本発明は、露光光として1nm帯～180nm帯の波長を持つ光を用いてレジストパターンを形成する場合に、良好なパターン形状が得られるようにすることを目的とする。

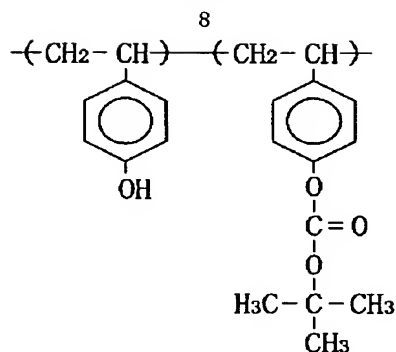
【0012】

【課題を解決するための手段】本件発明者らは、従来から知られているレジスト材料、具体的には、ポリヒドロキシスチレン誘導体又はポリアクリル酸誘導体を主成分とするレジスト材料を用いた場合に、レジストパターンのパターン形状が不良になる原因について検討を加えた結果、ポリヒドロキシスチレン誘導体又はポリアクリル酸誘導体等に含まれるカルボニル基が1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対して高い吸収性を有しているため、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光がレジスト膜の底部まで十分に到達できないので、レジストパターンのパターン形状が不良になることを見出した。

【0013】【化4】は、KrFエキシマレーザ用のポジ型レジスト材料として用いられるポリヒドロキシスチレン誘導体の構造式の一例を示しており、【化5】は、ArFエキシマレーザ用のポジ型レジスト材料として用いられるポリアクリル酸誘導体の構造式の一例を示している。

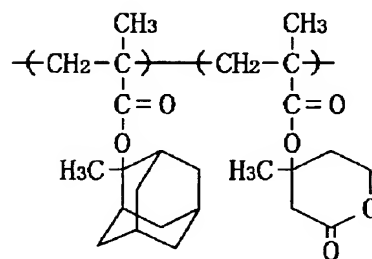
【0014】

【化4】



【0015】

【化5】



【0016】また、本件発明者らは、レジスト膜の1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する吸収性を低減するための方策について種々の検討を加えた結果、レジスト材料にスルホン酸エステルを含ませると、レジスト膜の1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する吸収性が低くなることを見出した。

【0017】これは、スルホン酸エステルにおける光吸収部であるスルフォニル基が、ポリヒドロキシスチレン誘導体又はポリアクリル酸誘導体に含まれるカルボニル基に比べて、1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対して低い吸収性を有していることによるものである。

【0018】本発明は、前記の知見に基づいてなされたものであって、具体的には、本発明に係る第1のパターン形成方法は、側鎖にスルフォニル基を持つベース樹脂を有するレジスト材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像液により現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0019】第1のパターン形成方法によると、レジスト材料のベース樹脂が側鎖にスルフォニル基を有するため、レジスト膜の1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光に対する吸収性が低くなるので、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光のレジスト膜に対する透過率が高くなる。このため、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光がレジスト膜の底部まで十分に到達でき

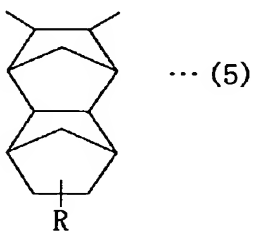
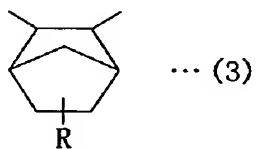
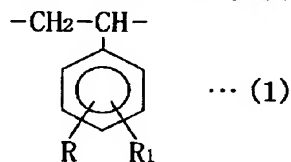
るので、良好なパターン形状を有するレジストパターンを形成することができる。

【0020】第1のパターン形成方法において、ベース樹脂は、側鎖にスルホン酸エステルを有していることが好ましい。

【0021】このようにすると、パターン露光によりベース樹脂の側鎖が切断されるため、ベース樹脂の現像液に対する溶解性を容易に変化させることができる。

【0022】第1のパターン形成方法において、ベース樹脂は、側鎖にスルホン酸を有していることが好ましい。

【0023】このようにすると、レジスト膜の基板に対する密着性を向上できると共に、レジスト膜の現像液に



(但し、Rは、スルホン酸エステルであり、R₁は、水素原子、水酸基又はアルキル基であり、R₂及びR₃は、同種又は異種であって、水素原子又はアルキル基である。)

【0028】このようにすると、ベース樹脂が芳香環又は環状脂肪族を含んでいるので、ドライエッチングに対

する溶解性をコントロールできる。

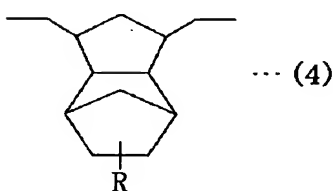
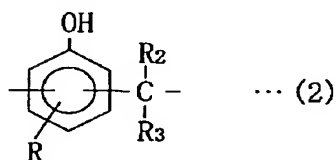
【0024】第1のパターン形成方法において、レジスト材料は、側鎖にスルホン酸を有する樹脂をさらに備えていることが好ましい。

【0025】このようにすると、レジスト膜の基板に対する密着性を向上できると共に、レジスト膜の現像液に対する溶解性をコントロールできる。

【0026】第1のパターン形成方法において、ベース樹脂は、【化6】における一般式(1)～(5)のいずれか1つで表わされる化合物を有していることが好ましい。

【0027】

【化6】

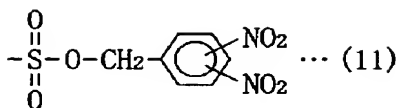
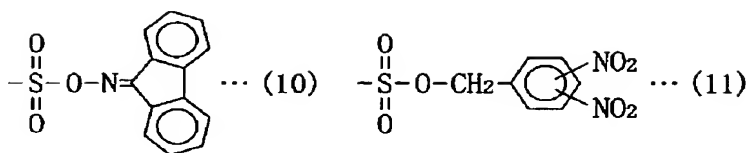
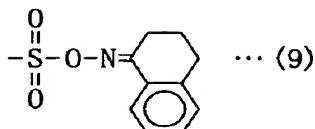
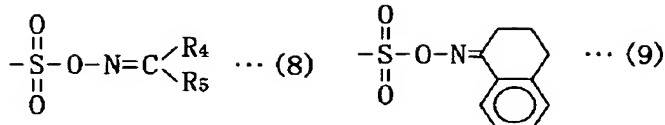
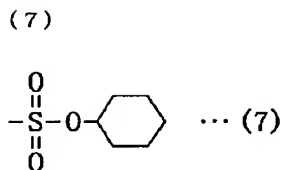
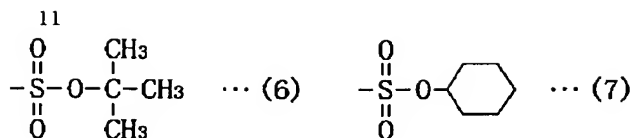


する耐性を向上させることができる。

【0029】第1のパターン形成方法において、スルホン酸エステルは、【化7】における化学式(6)～(11)のいずれか1つで表わされることが好ましい。

【0030】

【化7】



(但し、化学式(8)において、 R_4 及び R_5 は、同種又は異種であつて、アルキル基又はアリール基である。)

【0031】このようにすると、レジスト膜の1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光に対する吸収性を確実に低減できる。

【0032】第1のパターン形成方法は、パターン露光を行なう工程とレジストパターンを形成する工程との間に、レジスト膜に対して熱処理を行なう工程をさらに備えていることが好ましい。

【0033】このようにすると、露光光により分解されたベース樹脂から生じたスルホン酸の触媒反応により、レジスト膜の露光部におけるベース樹脂の分解が促進される。

【0034】この場合、ベース樹脂は、酸の存在下で前記現像液に対する溶解性が変化する樹脂であり、レジスト材料は、露光光が照射されると酸を発生する酸発生剤を有していることが好ましい。

【0035】このようにすると、露光光により分解されたベース樹脂から生じたスルホン酸及び酸発生剤から発生した酸が加熱されるので、酸の触媒反応が促進されるので、レジスト膜の露光部におけるベース樹脂の分解が一層促進される。

【0036】本発明に係る第2のパターン形成方法は、アルカリ可溶性のベース樹脂と、スルホン酸エステルを含む化合物からなり、露光光が照射されると分解する

溶解阻害剤とを有するレジスト材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像液により現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0037】第2のパターン形成方法によると、レジスト材料が、スルホン酸エステルを含む化合物からなる溶解阻害剤を有するため、レジスト膜の1nm帯～180nm帯の露光光に対する吸収性が低くなるので、1nm帯～180nm帯の露光光のレジスト膜に対する透過率が高くなる。このため、1nm帯～180nm帯の露光光がレジスト膜の底部まで十分に到達できるので、良好なパターン形状を有するレジストパターンを形成することができる。

【0038】第2のパターン形成方法において、ベース樹脂は、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ノボラック樹脂又はポリオレフィン系樹脂であることが好ましい。

【0039】このようにすると、溶解阻害剤の作用によりレジスト膜を確実にアルカリ難溶性にすることができる。

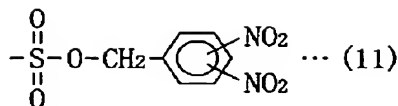
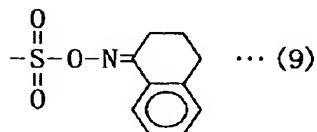
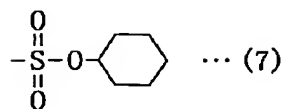
【0040】第2のパターン形成方法において、溶解阻害剤は、[化8]における化学式(6)～(11)のいずれか1つで表わされるスルホン酸エステルを有していることが好ましい。

30

40

50

【化8】



【0045】第1又は第2のパターン形成方法において、露光光は、F₂レーザー光又はAr₂レーザー光であることが好ましい。

【0046】

【発明の実施の形態】（第１の実施形態）以下、本発明の第１の実施形態に係るパターン形成方法について、図１（ａ）～（ｃ）を参照しながら説明する。

【００４７】第１の実施形態に係るパターン形成方法は、レジスト材料のベース樹脂として、スルフォニル基を持つ化合物であるスルフォニル化合物を側鎖に有する樹脂を用いるものである。レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

【0048】

2 g

208

$$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)-} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{O}=\text{S}=\text{O} \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C-C-CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

【0049】まず、図1(a)に示すように、前記の組成を有するレジスト材料を半導体基板10上にスピコートして、0.3 μmの膜厚を有するレジスト膜11を形成する。このとき、ベース樹脂がアルカリ難溶性であるため、レジスト膜11はアルカリ難溶性である。

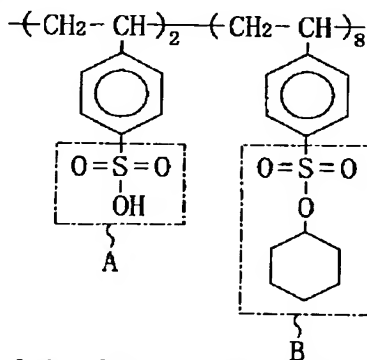
【0050】次に、図1(b)に示すように、レジスト膜11に対してマスク12を介して、F₂エキシマレーザ(波長:157 nm帯)13を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aにおけるベース樹脂が露光光により分解されてスルホン酸が生成されるため、レジスト膜11の露光部11aがアルカリ可溶性に変化する一方、レジスト膜11の未露光部11bはアルカリ難溶性のままである。

【0051】次に、レジスト膜11に対して、例えばテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液等のアルカリ性の現像液を用いて現像処理を行なう。これにより、レジスト膜11の露光部11aが現像液に溶解するので、図1(c)に示すように、レジスト膜11の未露光部11bからなるレジストパターン14が得られる。すなわち、第1の実施形態は、ポジ型のレジストパターンが形成される場合である。

【0052】第1の実施形態によると、レジスト材料のベース樹脂が、側鎖にスルホン基を有するため、レジスト膜11の1 nm帯~180 nm帯の波長を持つ光に対する吸収性が低くなるので、1 nm帯~180 nm帯の波長を持つ露光光のレジスト膜11に対する透過率が高くなる。このため、露光光がレジスト膜11の底部まで十分に到達できるので、0.08 μmの微細なパ

ベース樹脂: [化10]に示す樹脂
溶媒: ジグライム

[化10]



【0057】尚、[化10]において、Aはスルホン酸であり、Bはスルホン酸エステルである。

【0058】まず、図1(a)に示すように、前記の組成を有するレジスト材料を半導体基板10上にスピコートして、0.3 μmの膜厚を有するレジスト膜11を形成する。このとき、ベース樹脂がアルカリ難溶性であるため、レジスト膜11はアルカリ難溶性である。

【0059】次に、図1(b)に示すように、レジスト

ーン幅を有し、良好なパターン形状を有するレジストパターン14を形成することができた。

【0053】図2は、第1の実施形態を評価するために行った実験結果を示しており、0.1 μmの膜厚を有する樹脂膜に300 nm以下の波長を持つ光を照射したときにおける、光の波長と光の透過率との関係を示している。尚、図2において、第1の実施形態は、ポリ

(ビニルスルフォニルフルオリド) - (p-ターシャリブトキシスチレン) からなる樹脂膜を示し、第1の比較例は、KrFエキシマレーザ用に用いられているポリヒドロキシスチレン誘導体からなる樹脂膜を示し、第2の比較例は、ArFエキシマレーザ用に用いられているポリアクリル酸誘導体からなる樹脂膜を示している。図2から分かるように、第1の実施形態によると、157 nm帯の波長を持つF₂レーザに対する透過率が、第1及び第2の比較例に比べて大きく向上している。

【0054】(第2の実施形態)以下、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法について、図1(a)~(c)を参照しながら説明する。

【0055】第2の実施形態に係るパターン形成方法は、レジスト材料のベース樹脂として、前記の一般式(1)に示す化合物であって、前記の化学式(7)に示すスルホン酸エステルを側鎖に持つ化合物を用いるものである。レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

【0056】

2 g
20 g

膜11に対してマスク12を介して、F₂エキシマレーザ(波長:157 nm帯)13を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aにおけるベース樹脂が露光光により分解されてスルホン酸が生成されるため、レジスト膜11の露光部11aがアルカリ可溶性に変化する一方、レジスト膜11の未露光部11bはアルカリ難溶性のままである。

【0060】次に、レジスト膜11に対して、例えばテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液等のアルカリ性の現像液を用いて現像処理を行なう。これにより、レジスト膜11の露光部11aが現像液に溶解するので、図1(c)に示すように、レジスト膜11の未露光部11bからなるレジストパターン14が得られる。すなわち、第1の実施形態は、ポジ型のレジストパターンが形成される場合である。

【0061】第2の実施形態によると、レジスト材料のベース樹脂が、側鎖にスルホン酸エステルを有するため、レジスト膜11の1 nm帯~180 nm帯の波長を持つ光に対する吸収性が低くなるので、1 nm帯~180 nm帯の波長を持つ露光光のレジスト膜11に対する

透過率が高くなる。このため、露光光がレジスト膜 11 の底部まで十分に到達できるので、 $0.08\mu\text{m}$ の微細なパターン幅を有し、良好なパターン形状を有するレジストパターン 14 を形成することができた。

【0062】また、第2の実施形態によると、ベース樹脂が芳香環を含んでいるので、ドライエッチングに対する耐性を向上させることができる。

【0063】また、第2の実施形態によると、ベース樹脂が側鎖にスルホン酸を有しているため、レジスト膜 11 の半導体基板 10 に対する密着性を向上させることができると共に、レジスト膜 11 の現像液に対する溶解性をコントロールできる。

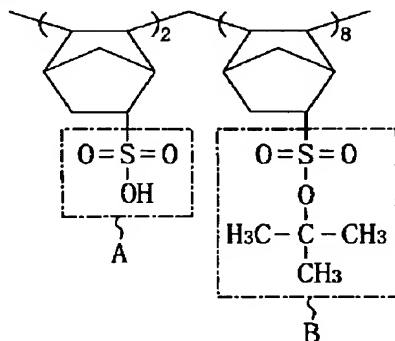
【0064】尚、第2の実施形態においては、レジスト膜 11 に対してパターン露光を行なった後、レジスト膜 11 に対して加熱処理を行なうことなく現像処理を行なったが、これに代えて、パターン露光が行なわれたレジスト膜 11 に対して、ホットプレート等により加熱した後に現像処理を行なってもよい。このようにすると、露光光により分解されたベース樹脂から生じるスルホン酸が加熱されるため、酸の触媒反応が起こるので、レジスト膜 11 の露光部 11a におけるベース樹脂の分解が促進される。このため、レジスト膜 11 の感度が向上す

ベース樹脂：【化11】に示す樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート

溶媒：ジグライム

【化11】



尚、【化11】において、Aはスルホン酸であり、Bはスルホン酸エステルである。

【0069】まず、図4(a)に示すように、前記の組成を有するレジスト材料を半導体基板 20 上にスピコートして、 $0.3\mu\text{m}$ の膜厚を有するレジスト膜 21 を形成する。このとき、ベース樹脂がアルカリ難溶性であるので、レジスト膜 21 はアルカリ難溶性である。

【0070】次に、図4(b)に示すように、レジスト膜 21 に対してマスク 22 を介して、 F_2 エキシマレーザ（波長： 157nm 帯）23 を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜 21 の露光部 21a におけるベース樹脂が露光光により分解されてスルホン酸が生成されるため、レジスト膜 21 の露光部

る。

【0065】図3は、第2の実施形態を評価するために行なった実験結果を示しており、 $0.1\mu\text{m}$ の膜厚を有する樹脂膜に 300nm 以下の波長を持つ光を照射したときにおける光の波長と光の透過率との関係を示している。尚、図3において、第2の実施形態は、【化10】からなる樹脂膜を示し、第1の比較例はポリヒドロキシスチレン誘導体からなる樹脂膜を示し、第2の比較例はポリアクリル酸誘導体からなる樹脂膜を示している。図3から分かるように、第2の実施形態によると、 157nm 帯の波長を持つ F_2 レーザに対する透過率が、第1及び第2の比較例に比べて大きく向上している。

【0066】（第3の実施形態）以下、本発明の第3の実施形態に係るパターン形成方法について、図4(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0067】第3の実施形態に係るパターン形成方法は、レジスト材料のベース樹脂として、前記の一般式(3)に示す化合物であって、前記の化学式(6)に示すスルホン酸エステルを側鎖に持つ化合物を用いるものである。レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

【0068】

2 g
0.04 g
20 g

21aがアルカリ可溶性に変化する一方、レジスト膜 21 の未露光部 21b はアルカリ難溶性のままである。また、レジスト膜 21 の露光部 21a においては酸発生剤から酸が発生する一方、レジスト膜 21 の未露光部 21b においては酸が発生しない。

【0071】次に、図4(c)に示すように、半導体基板 20 においてはレジスト膜 21 をホットプレート 24 上で加熱する。このようにすると、露光光により分解されたベース樹脂から生じたスルホン酸、及び酸発生剤から発生した酸が加熱されるため、酸の触媒反応が起こるので、レジスト膜 21 の露光部 21a におけるベース樹脂の分解が一層促進される。このため、レジスト膜 21 の感度が一層向上する。

【0072】次に、レジスト膜 21 に対して、例えばテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液等のアルカリ性の現像液を用いて現像処理を行なう。これにより、レジスト膜 21 の露光部 21a が現像液に溶解するので、図4(d)に示すように、レジスト膜 21 の未露光部 21b からなるレジストパターン 25 が得られる。すなわち、第3の実施形態は、ポジ型のレジストパターンが形成される場合である。

【0073】第3の実施形態によると、レジスト材料が、側鎖にスルホン酸エステルを持つベース樹脂を有するため、レジスト膜 21 の 1nm 帯～ 180nm 帯の波長を持つ光に対する吸収性が低くなるので、 1nm 帯

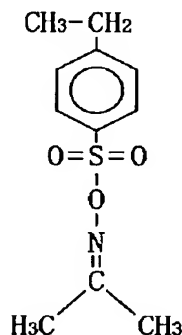
～180nm帯の波長を持つ露光光のレジスト膜21に対する透過率が高くなる。このため、露光光がレジスト膜21の底部まで十分に到達できるので、0.08μmの微細なパターン幅を有し、良好なパターン形状を有するレジストパターン25を形成することができた。

【0074】また、第3の実施形態によると、ベース樹脂が環状脂肪族を含んでいるので、ドライエッチングに対する耐性を向上させることができる。

【0075】また、第3の実施形態によると、ベース樹脂が側鎖にスルホン酸を有するため、レジスト膜21 10の半導体基板20に対する密着性を向上させることができると共に、レジスト膜21の現像液に対する溶解性を

ベース樹脂：ノボラック樹脂
溶解阻害剤：【化12】に示す化合物
溶媒：ジグリム

【化12】



【0079】まず、図1(a)に示すように、前記の組成を有するレジスト材料を半導体基板10上にスピンコートして、0.3μmの膜厚を有するレジスト膜11を形成する。このとき、ベース樹脂はアルカリ可溶性であるが、溶解阻害剤の作用によりレジスト膜11はアルカリ難溶性である。

【0080】次に、図1(b)に示すように、レジスト膜11に対してマスク12を介して、F₂エキシマレーザ(波長：157nm帯)13を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aにおける溶解阻害剤が露光光により分解されてスルホン酸が生成されるため、レジスト膜11の露光部11aがアルカリ可溶性に変化する一方、レジスト膜11の未露光部11bはアルカリ難溶性のままである。

【0081】次に、レジスト膜11に対して、例えばテトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液等のアルカリ性の現像液を用いて現像処理を行なう。これにより、レジスト膜11の露光部11aが現像液に溶解するので、図1(c)に示すように、レジスト膜11の未露光部11bからなるレジストパターン14が得られる。すなわち、第4の実施形態は、ポジ型のレジストパターンが形成される場合である。

ベース樹脂：ポリヒドロキシステレン

コントロールできる。

【0076】(第4の実施形態)以下、本発明の第4の実施形態に係るパターン形成方法について、図1(a)～(c)を参照しながら説明する。

【0077】第4の実施形態に係るパターン形成方法は、レジスト材料のベース樹脂として、アルカリ可溶性のベース樹脂を用いると共に、溶解阻害剤として、前記の化学式(8)に示すスルホン酸エステル(但し、R₄及びR₅は、同種又は異種であって、アルキル基又はアリール基である。)を含む化合物を用いるものである。レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

【0078】
2 g
0.4 g
20 g

【0082】第4の実施形態によると、レジスト材料が、スルホン酸エステルを含む化合物からなる溶解阻害剤を有するため、レジスト膜11の1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する吸収性が低くなるので、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光のレジスト膜11に対する透過率が高くなる。このため、露光光がレジスト膜11の底部まで十分に到達できるので、0.08μmの微細なパターン幅を有し、良好なパターン形状を有するレジストパターン14を形成することができた。

【0083】また、第4の実施形態によると、溶解阻害剤が芳香環を含んでいるので、ドライエッチングに対する耐性を向上させることができる。

【0084】尚、第4の実施形態において、レジスト膜11に対してパターン露光を行なった後、レジスト膜11に対して加熱処理を行なうことなく現像処理を行なったが、これに代えて、パターン露光が行なわれたレジスト膜11に対して、ホットプレート等により加熱した後、現像処理を行なってもよい。このようにすると、露光光により分解された溶解阻害剤から生じるスルホン酸が加熱されるため、酸の触媒反応が起こるので、レジスト膜11の露光部11aにおける溶解阻害剤の分解が促進される。このため、レジスト膜11の感度が向上する。

【0085】(第5の実施形態)以下、本発明の第5の実施形態に係るパターン形成方法について、図4(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0086】第5の実施形態に係るパターン形成方法は、レジスト材料のベース樹脂として、アルカリ可溶性のベース樹脂を用いると共に、溶解阻害剤として、前記の化学式(9)に示すスルホン酸エステルを含む化合物を用いるものである。レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

【0087】
2 g

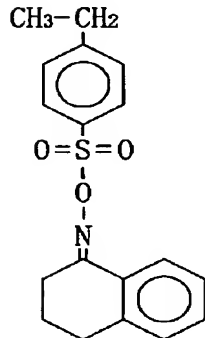
21

溶解阻害剤：〔化13〕に示す化合物

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート

溶媒：ジグリム

〔化13〕



【0088】まず、図4（a）に示すように、前記の組成を有するレジスト材料を半導体基板20上にスピコートして、0.3μmの膜厚を有するレジスト膜21を形成する。このとき、ベース樹脂はアルカリ可溶性であるが、溶解阻害剤の作用によりレジスト膜21はアルカリ難溶性である。

【0089】次に、図4（b）に示すように、レジスト膜21に対してマスク22を介して、F₂エキシマレーザ（波長：157nm帯）23を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜21の露光部21aにおける溶解阻害剤が露光光により分解されてスルホン酸が生成されるため、レジスト膜21の露光部21aがアルカリ可溶性に変化する一方、レジスト膜21の未露光部21bはアルカリ難溶性のままである。また、レジスト膜21の露光部21aにおいては酸発生剤から酸が発生する一方、レジスト膜21の未露光部21bにおいては酸が発生しない。

【0090】次に、図4（c）に示すように、半導体基板20ひいてはレジスト膜21をホットプレート24上で加熱する。このようにすると、露光光により分解されたベース樹脂から生じたスルホン酸、及び酸発生剤から発生した酸が加熱されるため、酸の触媒反応が起こる

ベース樹脂：ポリヒドロキシスチレン

溶解阻害剤：〔化14〕に示す樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート

溶媒：ジグリム

〔化14〕

22

0.4g

0.04g

20g

ので、レジスト膜21の露光部21aにおけるベース樹脂の分解が一層促進される。このため、レジスト膜21の感度が一層向上する。

【0091】次に、レジスト膜21に対して、例えばテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液等のアルカリ性の現像液を用いて現像処理を行なう。これにより、レジスト膜21の露光部21aが現像液に溶解するので、図4（d）に示すように、レジスト膜21の未露光部21bからなるレジストパターン25が得られる。すなわち、第5の実施形態は、ポジ型のレジストパターンが形成される場合である。

【0092】第5の実施形態によると、レジスト材料が、スルホン酸エステルを含む化合物からなる溶解阻害剤を有するため、レジスト膜21の1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する吸収性が低くなるので、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光のレジスト膜21に対する透過率が高くなる。このため、露光光がレジスト膜21の底部まで十分に到達できるので、0.08μmの微細なパターン幅を有し、良好なパターン形状を有するレジストパターン25を形成することができた。

【0093】また、第5の実施形態によると、溶解阻害剤が芳香環を含んでいるので、ドライエッチングに対する耐性を向上させることができる。

【0094】（第6の実施形態）以下、本発明の第6の実施形態に係るパターン形成方法について、図4（a）～（d）を参照しながら説明する。

【0095】第6の実施形態に係るパターン形成方法は、レジスト材料のベース樹脂として、アルカリ可溶性のベース樹脂を用いると共に、溶解阻害剤として、前記の化学式（7）に示すスルホン酸エステルを側鎖に持つ樹脂を用いるものである。レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

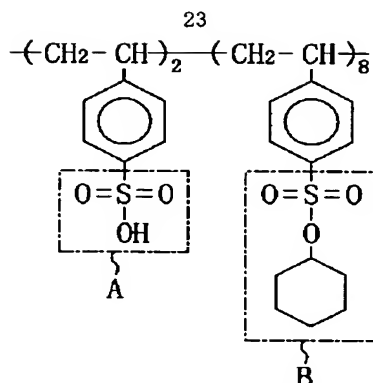
【0096】

1.5g

1g

0.04g

20g



【0097】まず、図4 (a) に示すように、前記の組成を有するレジスト材料を半導体基板20上にスピンコートして、0.3 μmの膜厚を有するレジスト膜21を形成する。このとき、ベース樹脂はアルカリ可溶性であるが、溶解阻害剤の作用によりレジスト膜21はアルカリ難溶性である。

【0098】次に、図4 (b) に示すように、レジスト膜21に対してマスク22を介して、F₂エキシマレーザ (波長: 157 nm帯) 23を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜21の露光部21aにおける溶解阻害剤が露光光により分解されてスルホン酸が生成されるため、レジスト膜21の露光部21aがアルカリ可溶性に変化する一方、レジスト膜21の未露光部21bはアルカリ難溶性のままである。また、レジスト膜21の露光部21aにおいては酸発生剤から酸が発生する一方、レジスト膜21の未露光部21bにおいては酸が発生しない。

【0099】次に、図4 (c) に示すように、半導体基板20ひいてはレジスト膜21をホットプレート24上で加熱する。このようにすると、露光光により分解されたベース樹脂から生じたスルホン酸、及び酸発生剤から発生した酸が加熱されるため、酸の触媒反応が起こるので、レジスト膜21の露光部21aにおけるベース樹脂の分解が一層促進される。このため、レジスト膜21の感度が一層向上する。

【0100】次に、レジスト膜21に対して、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等のアルカリ性の現像液を用いて現像処理を行なう。これにより、レジスト膜21の露光部21aが現像液に溶解するので、図4 (d) に示すように、レジスト膜21の未露光部21bからなるレジストパターン25が得られる。すなわち、第6の実施形態は、ポジ型のレジストパターンが形成される場合である。

【0101】第6の実施形態によると、レジスト材料が、スルホン酸エステルを含む化合物からなる溶解阻害剤を有するため、レジスト膜21の1 nm帯~180 nm帯の波長を持つ光に対する吸収性が低くなるので、1 nm帯~180 nm帯の波長を持つ露光光のレジスト膜21に対する透過率が高くなる。このため、露光光が

24

レジスト膜21の底部まで十分に到達できるので、0.08 μmの微細なパターン幅を有し、良好なパターン形状を有するレジストパターン25を形成することができる。

【0102】また、第6の実施形態によると、溶解阻害剤が芳香環を含んでいるので、ドライエッチングに対する耐性を向上させることができる。

【0103】尚、第2及び第3の実施形態においては、ベース樹脂として、前記の一般式(1)~(5)に示す樹脂のいずれか1つを用いることができるが、これらに限られるものではない。

【0104】また、第2及び第3の実施形態においては、ベース樹脂として、前記の化学式(6)~(11)に示すスルホン酸エステルのいずれか1つを側鎖に持つ樹脂を用いることができるが、これらに限られるものではない。

【0105】また、第2及び第3の実施形態においては、ベース樹脂として、スルホン酸エステルとスルホン酸とを側鎖に持つ樹脂を用いたが、これに代えて、スルホン酸エステルを側鎖に持つ樹脂と、スルホン酸を側鎖に持つ樹脂とを混合して用いてもよい。

【0106】また、第3~第5の実施形態においては、溶解阻害剤として、前記の化学式(6)~(11)に示すスルホン酸エステルのいずれか1つを含む化合物を用いることができるが、これらに限られるものではない。

【0107】また、第4~第6の実施形態においては、アルカリ可溶性のベース樹脂として、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ノボラック樹脂又はポリオレフィン系樹脂を用いることができるが、これらに限られるものではない。

【0108】また、第3、第5及び第6の実施形態においては、酸発生剤として、スルフォニウム塩若しくはヨードニウム塩等のオニウム塩類、スルホン酸エステル類、ジアゾジスルフォニルメタン類又はケツスルホン化合物等を適宜用いることができる。

【0109】また、第1~第6の実施形態においては、露光光として、Xe₂レーザ光 (波長: 172 nm帯)、F₂レーザ光 (波長: 157 nm帯)、Kr₂レーザ光 (波長: 146 nm帯)、ArKrレーザ光 (波長: 134 nm帯)、Ar₂レーザ光 (波長: 126 nm帯) 又は軟X線 (波長: 13 nm帯、11 nm帯又は5 nm帯) を用いることができる。

【0110】また、第1~第6の実施形態において、レジスト膜の露光部をアルカリ性の現像液により除去して、ポジ型のレジストパターンを形成したが、これに代えて、レジスト膜の未露光部を有機溶媒からなる現像液により除去して、ネガ型のレジストパターンを形成してもよい。

【0111】

【発明の効果】第1又は第2のパターン形成方法によると、1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光のレジスト膜に対する透過率が高くなるため、露光光がレジスト膜の底部まで十分に到達できるので、良好なパターン形状を有するレジストパターンを形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(c)は、本発明の第1及び第3の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図2】本発明の第1の実施形態を評価するために行なった実験結果を示す図である。

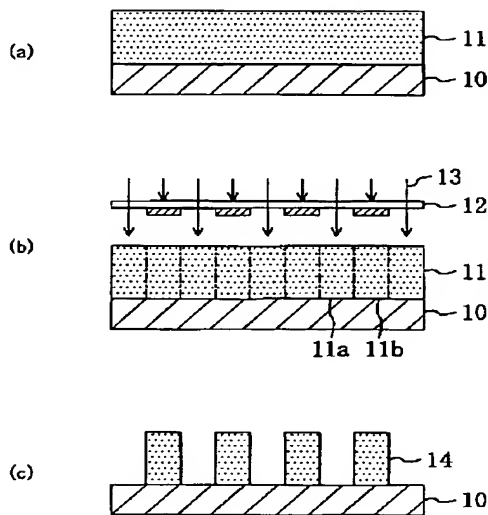
【図3】本発明の第2の実施形態を評価するために行なった実験結果を示す図である。

【図4】(a)～(d)は、本発明の第2、第4及び第5の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

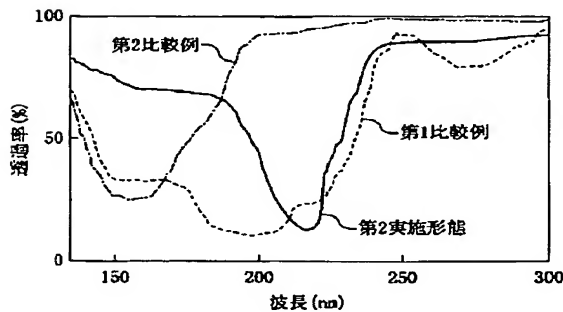
【符号の説明】

- 10 半導体基板
- 11 レジスト膜
- 11a 露光部
- 11b 未露光部
- 12 マスク
- 13 F₂ エキシマレーザ
- 14 レジストパターン
- 20 半導体基板
- 21 レジスト膜
- 21a 露光部
- 21b 未露光部
- 22 マスク
- 23 F₂ エキシマレーザ
- 24 ホットプレート
- 25 レジストパターン

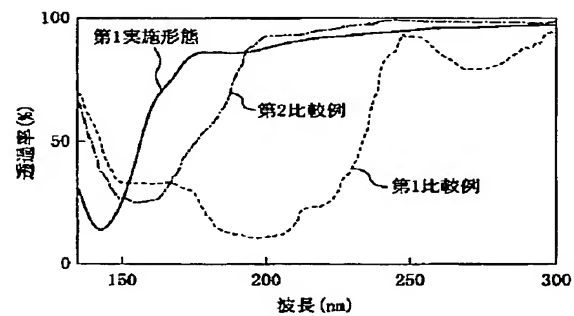
【図1】



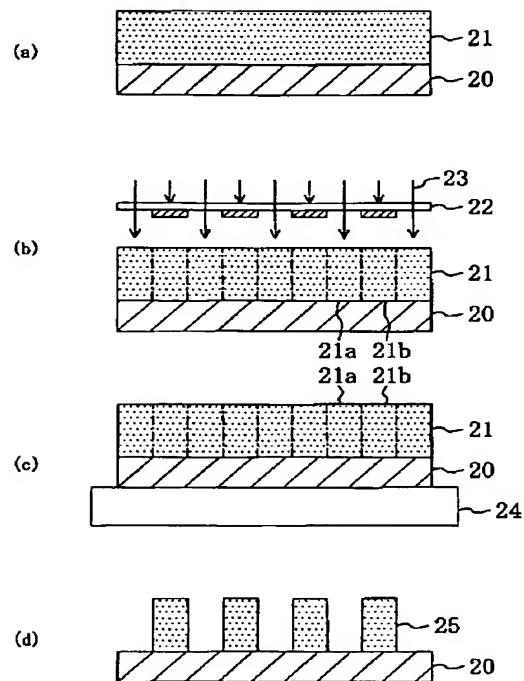
【図3】



【図2】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成12年2月25日（2000. 2. 25）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正内容】

【0090】次に、図4（c）に示すように、半導体基板20ひいてはレジスト膜21をホットプレート24上で加熱する。このようにすると、露光光により分解された溶解阻害剤から生じたスルホン酸、及び酸発生剤から発生した酸が加熱されるため、酸の触媒反応が起こるので、レジスト膜21の露光部21aにおける溶解阻害剤の分解が一層促進される。このため、レジスト膜21

の感度が一層向上する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正内容】

【0099】次に、図4（c）に示すように、半導体基板20ひいてはレジスト膜21をホットプレート24上で加熱する。このようにすると、露光光により分解された溶解阻害剤から生じたスルホン酸、及び酸発生剤から発生した酸が加熱されるため、酸の触媒反応が起こるので、レジスト膜21の露光部21aにおける溶解阻害剤の分解が一層促進される。このため、レジスト膜21の感度が一層向上する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I
H 0 1 L 21/30

テーマコード（参考）

5 3 1 S